

## (12) 公開特許公報 (A)

昭60-232238

(5) Int. Cl. 4

B 01 J 2/00  
35/08  
37/00

識別記号

庁内整理番号

(4) 公開 昭和60年(1985)11月18日

6453-4G  
7059-4G  
7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁)

(5) 発明の名称 均一な液滴の製造方法及び装置

(21) 特願 昭60-71307

(22) 出願 昭60(1985)4月5日

優先権主張 (32) 1984年4月5日 (33) 米国(US) (31) 596990

(7) 発明者	ゲイリー・ジェイムズ・グリーン	アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ヤードリー、エメラルド・ドライブ 319
(7) 発明者	フレデリック・ルイス・ドライバー	アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ペニントン、ウェルトン・ウェイ 106
(7) 発明者	デニス・エドワード・ウォルシュ	アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、リツチウッド、レッドウッド・ドライブ・36
(7) 出願人	モービル・オイル・コーポレーション	アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク市イースト・フォーティセカンド・ストリート 150
(7) 代理人	弁理士 曾我道照	外3名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

均一な液滴の製造方法及び装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 液体を毛細管に供給し、毛細管の他端が位置するベンチュリ管のスロートを通つて流体を流すことによつて前記毛細管の他端から液滴を脱離させることからなる均一な液滴の製法。
2. 毛細管の先端から液滴の形成を制御するためにベンチュリ管を流れる流体の流れを調整する特許請求の範囲第1項記載の製法。
3. 毛細管への液体の流れを制御する特許請求の範囲第1項記載の製法。
4. 触媒形成用液体を毛細管へ供給し、毛細管の他端が位置するベンチュリ管のスロートを通つて流体を流し、前記流体の流れによつて毛細管の他端から前記液体の液滴を脱離させ、液滴を均一な球状触媒粒子に固化させるこ

とを包含する、触媒形成用液体から均一な球状触媒粒子の製法。

5. ベンチュリ管のスロートを通る流体の流れを制御して毛細管の他端から液滴の離脱を制御する特許請求の範囲第4項記載の製法。
6. 毛細管への液体の流れを制御する特許請求の範囲第4項または第5項記載の製法。
7. 1つのベンチュリ管のスロート中に各端部が位置した多数の毛細管のから液滴を離脱させ、各毛細管からの液滴を共通の容器中で固化させる特許請求の範囲第4項ないし第6項のいずれかに記載の製法。
8. 液体がアルミナゾルである特許請求の範囲第4項ないし第7項のいずれかに記載の製法。
9. 流体が空気である特許請求の範囲第4項ないし第8項のいずれかに記載の製法。
10. 共通の容器が熱油浴である特許請求の範囲第4項ないし第9項のいずれかに記載の製法。
11. 液体受容端部および開放先端を備えた毛細

管、

前記液体受容端部へ液体の流れを供給し且つ制御するための手段

底部にベンチュリ管を備えた同心外管であつて、前記毛細管の先端がベンチュリ管のスロートに位置してなる同心外管、

前記同心外管へ供給するベンチュリ流体給源および

毛細管の先端から液滴の形成を制御するためのベンチュリ用流体の流れを調整するための手段

を備えてなる、均一な液滴を製造するための装置。

12. ベンチュリ管が収斂一拡大ノズルである特許請求の範囲第11項記載の装置。

13. 液体の流れを供給する手段が計量ポンプである特許請求の範囲第11項または第12項記載の装置。

14. 毛細管が25~889ミクロン(0.001~0.035インチ)の内径と127~1270ミクロ

ン(0.005~0.05インチ)の外径をもち、同心外管が0.25~5.0mm(0.1~2.0インチ)の内径をもち、ベンチュリのスロートが254~1905ミクロン(0.01~0.075インチ)の内径をもち、かつスロートの長さが762~7620ミクロン(0.03~0.3インチ)である特許請求の範囲第11項ないし第13項のいずれかに記載の装置。

15. 流体が窒素である特許請求の範囲第11項ないし第14項のいずれかに記載の装置。

16. 液体燃料の燃焼を計測する装置における均一な液滴を製造する装置であつて、該装置が燃焼導管と、該導管中のバーナとを備え、均一な液滴を製造する装置がバーナと燃焼導管とを通る液滴の流れを形成するためバーナの先端に位置してなる特許請求の範囲第11項ないし第15項のいずれかに記載の装置。

17. 液滴の流れの燃焼の光学特性を記録するための光学検出装置を備えてなる特許請求の範囲第16項記載の装置。

( 3 )

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は均一な微小寸法の充分に離れた液滴の発生方法および装置に関し、更に詳しくは本発明はベンチュリ管のスロート中に毛細管の端部を設置することにより上述の液滴を発生させる均一な液体の製法および装置に関する。

#### 〔従来の技術〕

均一で単離された液体の小滴からなる流れを造ることは実験室および他の科学分析において必要である。例えば実験室の燃焼装置中へ噴射するのに適した均一な小液滴の流れを造るのに現在幾つかの技法が使用されている。例えばコンバツション・サイエンス・エンド・テクノロジイ(Combustion Science and Technology)第16巻59頁(1977年)のジェイ・ジェイ・サンギオバニ(J.J.Sangiogiovanni)およびエイ・エス・ケスチン(A.S.Kestine)の論文、「コンバツション・サイエンス・エンド・テクノロジイ」第21巻1頁(1979年)のジェイ・シー・

( 4 )

ラツシェラス(J.O.Lasheras)、エイ・シー・フェルナンド・ペロ(A.C.Fernandez-Pello)およびエフ・エル・ドライア(F.L.Dryer)の論文、米国、カルフォルニア州、リーバーモアのザ・コンバツション・インスチチュート、サンディア・ラバラトリで1982年10月11~12日に開催されたフォール・ウェスター・ミーティング(Fall Western Meeting)におけるシー・エイチ・ワング(C.H.Wang)、エツクス・キユウ・リウ(X.Q.Liu)およびシー・ケイ・ロウ(C.K.Law)の論文&82-81を参照されたい。均一な寸法の小液滴の流れは、また、環境毒物研究のためのエアゾル基準の試験において、インキ・ジェット印刷方法、焰光原子吸光分光分析の新噴霧技法、迅速化学反応速度調査の新規な手段に、また燃料の燃焼動作の研究にも必要である。

先行技術は高速度液体ジェット流を電磁力により誘起された機械的振動または高速度回転シャッタリングをそれぞれ利用するレイリー不安

( 5 )

—252—

( 6 )

定性を利用する技法および機械的細断技法がある。液体貯留に機械的圧縮力を施すことによって液滴を噴出するのに圧電技法を使用できる。液滴製造のための可動部品または可動電子部品を使用すると部品の故障の可能性または部品のがたが生ずる可能性があり、これらは経時的に反覆使用性に悪影響がある。

単離状液滴の燃焼を研究するためにレイリー不安定性技法を使用することに対する主要な制約は液滴間の間隔がもともと制限されることである。しかし、著しく実験上複雑さがなく燃焼装置に使用するのに適した充分に離れた(30滴液径)液滴を造る他の代替技法(機械的細断技法または圧電技法)を記載したものはない。シェイ・エイ・ボルト(J.A.Bolt)およびエム・エイ・サッド(M.A.Saad)共著「コンバツション・レート・オブ・フリーリイ・フォーリング・フュエル・ドロップレット・イン・ナ・ホット・アトモスフィヤ(Combustion Rate of Freely Falling Fuel Droplets in a Hot

(7)

だ開示されていない。

〔問題を解決するための手段〕

我々は上述のような液滴の製法および装置を見出した。従つて、本発明は液体受取端と開放先端とを備える毛細管；前記液体受取端に液体の流れを供給し且つ制御するための手段；毛細管の外側に備えられた底部にベンチュリ管を有し該ベンチュリ管のスロートに前記毛細管先端が位置した同心外管；前記外管へ供給されるベンチュリ流体の給源；及び毛細管の先端からの液滴の形成を制御するためのベンチュリ流体流を調整するための手段を備えてなる均一な液滴の製造装置を提供するものである。

他の実施態様では、本発明は液体を毛細管に供給し、毛細管の他端が位置するベンチュリ管のスロートにガスを流すことによって毛細管の他端から液滴を離脱させることからなる均一な液滴の製造方法を提供するものである。

更に他の実施態様では、本発明は触媒形成用液体を毛細管に供給し、毛細管の他端が位置す

Atmosphere)(燃焼学会主催、燃焼に関する第6回国際シンポジウム)(第717頁)は毛細管(小孔管)から同心の空気噴射流によって液滴が飛び出すことからなる小孔管により燃料液滴の形成装置を記載している。燃料液滴の寸法は毛細管の孔の寸法、同心の空気噴射流ヘッドの圧力、燃料ヘッド、空気ノズルの先端を越えて突出する毛細管の距離により調整される。液滴を毛細管から離脱させるために同心空気噴射流は毛細管先端を通過する時には高速度でなければならない。大体積量の空気がこのためには必要であるが、このことは液滴状燃料の燃焼特性の研究にはそぐはない。このような研究では燃料液滴が大量かつ高速度の空気またはガス流中で燃焼炉中を移動することは望ましくない。さらに、高速度空気流は高速度液滴をつくり、この高速度は液滴の研究を行い難くする。

〔発明が解決しようとする問題点〕

先行技術による液滴の発生方法で液滴間の間隔および液滴の初速を調整できる制御された、実質上より小寸法の均一な液滴を造る方法は未

(8)

るベンチュリ管のスロートを通つて流体が流れるように流体を供給し、前記流体の流れによつて毛細管の前記他端から前記液体の液滴を離脱させ、前記液滴を均一な球状触媒ビードに硬化させることからなる、触媒形成液体から均一な球状触媒ビードの製造方法を提供するものである。

第1図は供試液体燃料給源を11で示す。この液体燃料は本発明の液滴発生装置12に供給される。

液滴は燃焼導管13中で造られる。この燃焼導管13は平板状小焰バーナ14で備え、このバーナ14に燃料、酸素および窒素が15で示す給源から供給される。

燃焼過程の光学的検出はカメラプローブまたは光学プローブトリガード光源17のような検知器16により行われる。燃焼過程の残さはサンプル捕集プローブ18に集められる。

第2図について述べると、本発明の液滴発生装置は計量ポンプ21から送られる燃料を収容

(9)

-253-

(10)

する管 20 に接続した液体受容端をもつ毛細管 19 を備える。同心外管 22 はその底部にベンチュリ管 23 を備える毛細管 19 の先端はベンチュリ管 23 のスロート 24 に位置する。

ベンチュリ管 23 は収斂一拡大ノズルであり、ここに例示する実施例では拡大部ノズル区域は半角が 7.5° である。この収斂一拡大ノズルは他のベンチュリ管より液滴の良好な噴出軌道を描く。

給源 25 からの窒素ガスは流量制御装置 26 を通つて供給される。この流量制御装置 26 はベンチュリ管を通るガスの流れを調節して毛細管 19 の先端からの液滴の形成を制御する。液体の流れ、ガスの流れおよび毛細管の寸法を変えることによつて液滴の寸法、間隔、頻度および初速を精密に制御できる。

液滴の流れは毛細管 19 の先端で不完全に形成された液滴の早期離脱を誘発することによりつくられる。この離脱はベンチュリ管 23 のスロート 24 中に位置する毛細管の先端を通つ

た環状のガス流により起される牽引力を受ける。このガスは毛細管の先端を通つた後ベンチュリ管により加速され、次いでベンチュリ管 23 のスロート 24 から出ると加速は解除される。こうして形成された液滴は自然離脱から生ずる液滴よりもはるかに小さい。これは液滴の重量が毛細管先端における界面張力の影響に打かつからである。

液体流量の精密な計量は計量ポンプ 21 により制御され、流量制御装置 26 は正確にガス流を調節する。

ベンチュリ管に対する毛細管の位置の正確な設定はマイクロメータで駆動される移動手段 27 により行われる。本発明の示例の実施例では 102 ミクロン (32-ゲージ、0.004 インチ内径) の不銹鋼毛細管を内径約 1 mm のベンチュリのスロートに位置させる。

ベンチュリスロートの寸法と毛細管の直径との間の関係は造らうとする液滴の種類に依存する。本明細書に記載する燃料のテストの場合に

(11)

は毛細管 19 の内径は 25~889 ミクロン (0.001~0.035 インチ) で外径は 127~1270 ミクロン (0.005~0.05 インチ) であり、同心外管 22 の内径は 0.25~5 mm (0.1~2 インチ) で、ベンチュリ 23 のスロートの内径は 254~1905 ミクロン (0.01~0.075 インチ) で、スロートの長さは 762~7620 ミクロン (0.03~0.3 インチ) である。

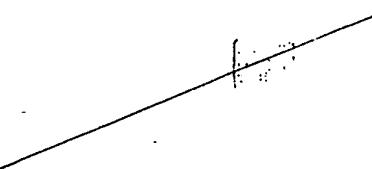
液滴の流れの流路と交さるように配設したヘリウム一ネオンレーザーにより液滴の特性分析を行つた。レーザービームを通り抜ける液滴から散乱するレーザー光をホトダイオードミクロプローブで検出した。得られた被変調ホトダイオード出力信号をオツシロスコープで監視して直接液滴の頻度すなわち液滴製造速度を得た。この出力信号はまたストロボランプにも供給して目視観察および写真観察用の液滴流を同期的に裏から照明して正確に液滴の寸法と間隔とを測定した。

本装置の先端から出てくるヘキサデカンの液

(12)

滴の外観は球状で先端に対して比較的よく中心に集つた。本発明により得られる液滴の間隔の範囲は液滴直径の 100 倍離れた液滴間隔により示した。この間隔はレイリー不安定性技法によつて得た間隔の 20~50 倍大きい値である。本発明による液滴の寸法、間隔および液滴の頻度はレイリー不安定性技法で観察したものとは明瞭に異なる。

種々の液体流速およびガス流速について液滴の直径および間隔を観察することによつて、それらの観察結果を第 3 図、第 4 図および第 5 図に示した。



(13)

—254—

(14)

第3図はベンチュリ管の内径1mmのスロート中の3/2ゲージ毛細管を通して供給されたヘキサデカンの液滴寸法を示す。液滴の直径(ミクロン)を窒素流量( $\text{ml}/\text{分}$ )に対してプロットした。ヘキサデカンの流速は1 ml/時間(○印)、2 ml/時間(□印)、4 ml/時間(△印)および8 ml/時間(▽印)に変えた。

第3図は毛細管を通る液体の流速に比較的無関係に毛細管の先端を通る窒素流速が増大すると共に液滴の直径が小さくなることを示している。

第4図は窒素流速を増すと共に液滴間の間隔が縮まることを示す。しかし、間隔の大きさは毛細管を通る液体の流速に明らかに依存することを示す。各窒素流速において液滴の間隔は液体の流速を増すと共に小さくなる。第4図中、○印はヘキサデカン1 ml/時間、□印はヘキサデカン2 ml/時間、△印はヘキサデカン4 ml/時間、▽印はヘキサデカン8 ml/時間の線図である。

(15)

がある。

製造された液滴の初速は液体流速および窒素流速の関数として初期液滴間隔と液滴頻度とを積算することによって決定される。統合した結果を第7図に1本の線図としてプロットした。この図は液滴初速は窒素流速にゆるやかに依存し、窒素流速が増大すると共に徐々に増大することを示す。現在のデータから液体流速への依存性は明らかではない。平均液滴初速は2~3 m/秒で、レイリー不安定性技法によって得たものと同等であり、現行液滴燃焼装置中の単離された液滴燃焼の低レイノルズ数の研究に適する。軽質No.6船舶燃料についての研究は液滴の寸法、間隔、頻度および速度について大体同じ挙動を示した。

#### 触媒の製造

本発明の液滴発生装置は被燃焼液体燃料の液滴を造るほかに、液体触媒先駆体の液滴を造るのにも使用できる。

この変形態様においてはアルミナゾルのような触媒先駆体を慣用のゲル化剤と共に毛細管へ

第5図は第4図に示した液滴間隔を、各個の液滴を分離している液滴の直径の数で表わしたものである。100~600の液滴直径数の液滴間隔が第5図に示す範囲にわたつて流速条件を単に変えることにより得られることが明らかである。

操作パラメータの関数としての得られた液滴製造の頻度を第6図に示す。液滴の頻度は窒素流速の増大と共に、また液体流速の増大と共に増大する。図中の○印はヘキサデカン1 ml/時間、□印は同2 ml/時間、△印は同4 ml/時間、▽印は同8 ml/時間の線図である。本発明で製造された10~150 Hzという比較的低い頻度はレイリー不安定性技法に基づく従来の研究において観察された500~2000 Hzの製造速度とは対照的である。本発明装置におけるこの低液滴製造速度は比較的低い液体流速(10 ml/時間)と相俟つて、200~400 ml/時間の液体流速を必要とするレイリー不安定性技法に比べて非常に少ない液体を必要とするにすぎない利点

(16)

供給する液体供給原料として使用する。ベンチュリ管のスロートおよび毛細管の周りを流れる流体は油、水溶液または蒸気でさえあつてもよく、アルミナゾル液滴がゲル化するまで支持するものであれば何でもよい。

この方法を使って造つた触媒は他の方法では容易に得られないような非常に均一な球状の寸法をもつ。

触媒支持体、特に球状アルミナ粒子を造ることは米国特許第2,620,314号にヘークストラ(Hoekstra)により記載された周知の油中落下法として長い間知られてきた。簡略に述べるとこの方法は酸性アルミナヒドロゾルを、温度を上げると加水分解してアンモニアを生ずる弱塩基であるゲル化剤と十分に混合し、得られた混合物を普通垂直塔すなわち形成塔中に収容された熱油浴中に液滴として分散させる。液滴形成油の代表例は軽質軽油または重質軽油であり、これらは主としてその水に対する高界面張力をもつために選択される。こうして、各液滴は油

(17)

-255-

(18)

面を通つて、液滴は円形になる。

液滴はこの段階では主成分が水であり、油に溶けないから、その体積に対して最小の表面積をもつ形状をとろうとする傾向がある。第2の効果は、形成されたヒドロゾル液滴が形成用油の底部に重力により沈降し、続いて行われる処理操作中形成されたヒドロゾル球状体の構造的一体性を保持するのに充分になる状態に徐々にゲル化されることである。いずれにせよ、生成した球状ヒドロゾルは次に通常熱形成油中で熟成された後、洗浄、乾燥および普通425°C~750°Cの温度で酸化雰囲気中で焼成される。

上述の方法は基本的には、液滴形成前に原料中に添加されて熱油浴中でアンモニアを放出する内部ゲル化剤、例えばヘキサメチレンテトラミンを使用するものである。米国特許ケイス(Keith)らに許与された第3,558,508号明細書は外部ゲル化剤技法を使用した油中落下形成法を記載し、この方法では水非混和性液体を収容した塔の底にガス状アンモニアを吹込み、液

滴の外周とアンモニアを接触させることにより液滴を凝固させる。ケイスらの方法はかなりの割合が微細に粉碎したアルミニウムの酸性加水分解によつて造つた特殊なアルミナを原料として使用することに基づくものである。

球状のアルミナ粒子はまたオレコウスカ(Olechowska)らにより「インターナショナル・ケミカル・エンジニアリング」第4巻、第1号90~93頁(1974年1月)における「プリペアレーション・オブ・スフェリカリ・シエイブド・アルミナ・オキサイド(Preparation of Spherically Shaped Alumina Oxide)に記載された方法によつても造ることができ。この方法では硝酸と脱水水酸化アルミニウムとのスラリーの液滴を空中を通つて炭化水素とアンモニア相を含む塔中に落下させる。液滴は水非混和性液体中を通過する間に球形となり、次いで凝固媒体中で強固な球状ビードすなわちペレットになる。凝性ゾルおよび塩酸を使用する同等な方法は下記の文献に記載されている:

(19)

- カツオグシビリ(Katsobashvili)らによる「フォーメーション・オブ・スフェリカル・アルミナ・エンド・アルミニウムオキサイド・キタリスト・バイ・ザ・ハイドロカーボン-アンモニアープロセスー1.ザ・ロール・オブ・エレクトロライト・イン・ザ・フォーメーション・プロセス」(「コロイドニイ・ツルナル(KOLLOIDNYI ZHURNAL)」、第28巻、第1号、46~50頁、1966年1~2月号);
- カツオグシビリらによる「プリペアレーション・オブ・メカニカリーストロング・アルミナ・エンド・アルミニウムオキサイド・キタリスト・イン・ザ・フォーム・オブ・スフェリカル・グラニユールス・バイ・ザ・ハイドロカーボン-アンモニア・フォーミング・メソド」(「ツルナル・プリクラトノイ・キミ(ZHURNAL PRIKLADNOI KHMII)」第39巻、第11号、2424~2429頁(1966年11月号))。

(20)

- カツオグシビリらによる「フォーメーション・オブ・スフェリカル・アルミナ・エンド・アルミニウムオキサイド・キタリスト・バイ・ザ・ハイドロカーボン-アルミナ・プロセス-コギュレーション・デュアリング・ザ・フォーミング・プロセス」(「コロイドニイ・ツルナル(KOLLOIDNYI ZHURNAL)」第29巻、第4号、503~508頁、1967年7~8月号)。

本発明方法は先行技術の油中落下法の内部ゲル化方式および外部ゲル化方式にくらべて幾つかの利点がある。

1つの利点は本発明方法で造つた液滴は球状で、液滴発生装置のすぐ近くで球状になる傾向があることである。これはレンズの形状の触媒粒子を造り、これが熱油中で表面張力の力により球形になる先行技術とは異なるものである。

次いで水性浴中で触媒液滴を熟成すると応力破壊することがある。これは浴中の塩濃度が異

(21)

—256—

(22)

なるためである。塩の濃度勾配による応力破壊の問題およびそれを解決する方法の一つは米国特許第4250058号明細書に開示されている。

触媒が油相から水相へ移動する時はいつでも両相の境界面には系中に存在することがあるごみを触媒が捕集し、かつ若干の触媒粒子を保持する傾向がある。境界面により触媒粒子が集まる問題は水相へ表面活性剤または洗剤を添加することによつて解決できるが、これはコストが高くなり、操作が複雑になる。

これに対して、本発明方法は液滴をレンズ形に歪ませることはない。液滴発生装置は水平に向けて操作してもよいし、上に向けてもよいし、下に向けても、またその中間の位置に向けてもよい。

触媒製造に本発明を適用する場合には熱油ではなくて熱空気または他の熱蒸気で活性化した内部ゲル化剤を使用できる。

1実施態様では、液滴発生装置は上に向けて操作でき、アルミナゾルとゲル化剤との液滴容

をベンチュリ管スロートを通し、スロートには100℃～1000℃またはそれ以上の温度の空気または他のガスを流して前記液滴をスロートを通つて放出させる。

球が形成され、2～3m/秒の初速で上方に運ばれ、最小程度のゲル化が行われるのに必要な時間に依存して2～20mまたはそれ以上垂直に移動し、球形を保持できるようになる。触媒粒子の移動距離の頂部で部分ゲル化した触媒は機械的に、或は好適には蒸気または液体のジェット流によつて慣用の熱油浴または水性アンモニア性熱性浴に移動方向を変えられる。操作パラメータを適当に選択することによつて慣用の油浴の使用およびそれに伴う問題をなくすることができ、液滴形成装置から直接慣用の水性熱性水溶液中へ入れることが可能である。

本発明の液滴製造装置を慣用の熱油形成方法に使用する滴線形成装置の代りに簡単に代替することも可能である。

(23)

### 触媒先駆体

触媒を形成するために使用する慣用のいかなる物質も本発明方法に使用できる。本発明は新規な触媒原料物質に関するものではなく、既知の触媒先駆体の触媒へのより良い転化方法である。

アルミナが所望の触媒支持体である場合、アルミナ給源及びゲル化剤を使用しなければならない。酸性アルミナヒドロゾルが好適なアルミナ給源である。酸性アルミナヒドロゾルは水溶液中でアルミナ塩を加水分解することによつて調製できる。アルミナ塩を形成するためにはアルミニウムペレットを原料とすることができる、塩酸のような適当な酸にアルミニウムペレットを温浸する。

乾燥したアルミナ粉末または洗浄したアルミナフィルターケーキを原料とすることもできる

慣用の内部ゲル化剤または外部ゲル化剤が使用できる。適当な内部ゲル化剤はヘキサメチレンテトラアミン、ヘキサメチレンジアミン、及

(24)

び他の慣用の内部ゲル化剤を包含する。

適当な外部ゲル化剤はアンモニア、またはアンモニア水溶液等を包含する。蒸気形態のゲル化剤(アンモニア)含有熱空気または霧状のアミンゲル化剤が使用できる。

ベンチュリ管を通過する流体の流れは蒸気または液体であることができる。油中落下法について述べた表面張力効果のために、触媒球体を形成するための流体として熱油を使用すると良好に前記球体を形成することができる。比較的非混和性の流体を使用するとよい。

球状触媒を形成するための本発明方法において、すべての内部ゲル化剤、すべての外部ゲル化剤または内部ゲル化剤と外部ゲル化剤の組み合わせが使用できる。

上述の記載はアルミナ触媒に関するものであるが、触媒先駆体の液相またはポンプ輸送可能なスラリーが本発明方法及び装置を使用して球体を形成するときはいつでも同様な一般的技法が使用できる。他の良く知られた触媒支持物質

(25)

—257—

(26)

はシリカゾル、シリカとアルミナの混合物または他の類似物質を包含する。

#### 触媒先駆体液体の特性

選択される触媒先駆体及び触媒先駆体に添加する金属または他の添加剤に関係なく、液体触媒先駆体は多数の制限を満足するものでなければならない。

触媒先駆体は液体またはポンプ輸送可能な固体／液体スラリーでなければならない。

触媒先駆体溶液の粘度は先行技術触媒形成方法において使用するために適当であると認められた任意の粘度であることができるが、しかし、本発明方法が先行技術方法より良好な球体形成法のために幾分広い粘度範囲が許容できる。従つて、粘度は水の粘度に近い粘度、すなわち1センチポイスをもつ物質から辛ろうじてポンプ輸送できる物質の粘度までの範囲であることができる。センチポイスで表示すれば粘度は1センチポイスから恐らく2000センチポイスのような大きさの範囲であることができ、この高

27)

コバルト、モリブデン、タンクステン、ニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデン等であることができる。

添加可能な他の触媒添加剤は種々の結晶性物質を包含する。

結晶性物質はゼオライトX、ゼオライトY及びモルデナイトのような大気孔物質、制御指数1~1.2をもつ中気孔寸法物質例えばZSM-5, ZSM-11またはエリオナイトのような比較的小気孔の物質であることができる。

多くの方法に関して、形状選択性ゼオライトが好適な触媒添加剤である。代表的な該方法は燃料油原料及び潤滑油原料の接触水素化脱ロウである。形状選択性ゼオライト添加剤が重要であり、形状選択性の定義が制御指数に依存するものであるために、制御指数及び種々の形状選択性ゼオライトについて詳述する。

制御指数は以下のように算出する：

$$\text{制御指数} = \frac{\log_{10}(\text{n-ヘキサンの残存区分})}{\log_{10}(\text{3-メチルペンタンの残存区分})}$$

29)

-258-

粘度はポンプ輸送が困難であるがなお使用可能である。好適な粘度は約20~約1600センチポイスの範囲であるが慣用の触媒形成方法に使用する粘度とほぼ等しい20~300センチポイスの範囲が本発明に使用するために好適である。

#### 触媒添加剤

上述の触媒先駆体は通常他の触媒成分用の支持体として使用される例えばアルミナを形成する。上述の他の触媒成分は水素化／脱水素化成分から結晶性添加物質までの範囲であることができる。

添加可能な慣用の触媒成分は周期表の金属類またはその化合物類を包含する。

触媒を自動車の排気ガスの接触転化器に使用することを予定する場合には、触媒元素は通常アルミナゾルまたは他の支持体と混合した白金、パラジウムまたはロジウム化合物である。

触媒を水素化処理装置に使用することを予定する場合には、触媒元素は慣用の水素化／脱水素化処理助触媒の1種または2種以上、例えば

28)

制御指数は2種の炭化水素(n-ヘキサン及び3-メチルペンタン)のクラッキング速度定数のおよその比である。形状選択性ゼオライトは約1~約1.2の範囲の制御指数をもつゼオライトである。種々のゼオライトの制御指数を以下に記載する。

ゼオライト	制御指数
ZSM-5	8.3
ZSM-11	8.7
ZSM-12	2
ZSM-38	2
ZSM-35*	4.5
TMAオフレライト	3.7
ベータ	0.6
ZSM-14	0.5
H-ゼオロン	0.4
希土類置換ゼオライトY(REY)	0.4
無定形シリカ-アルミナ	0.6
エリオナイト	3.8

上述の制御指数値は通常ゼオライトを特徴付

30)

けるものであるが、測定及び計算の際に使用した数種の変数の累積的な結果であることを理解されたい。従つて、各々のゼオライトについて、10%～60%の転化率を得るために使用する温度、通常275～525°Cに応じて、制御指数は約1～約1.2の範囲内で変化することがある。他方、ゼオライトの結晶寸法のような他の変数、閉塞する可能性のある汚染物の存在及びゼオライトと緊密に混合される結合剤は制御指数に影響を及ぼすことがある。制御指数は概算値である。

上述の実験操作がほとんどの触媒試料について10%～60%の所望の全転化率を達成できる操作であり、好適な条件を示すものであるが、高ナトリウム含量の非常に高いシリカ／アルミニナ比をもつ試料のような非常に低い活性の試料については幾分より苛酷な条件を使用することが時には必要となる。上述の場合において540°C以上の温度、0.1またはそれ以下のようない下の液体時間空間速度が約10%の最少全転

化率を達成するために使用できる。

本明細書に記載する形状選択性ゼオライトはZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35、ZSM-38及び他の類似物質によつて例示される。ZSM-5は米国特許第3,702,886号明細書に、ZSM-11は米国特許第3,709,979号明細書に、ZSM-12は米国特許第3,832,449号明細書に、ZSM-35は米国特許第4,016,245号明細書に、またZSM-38は米国特許第4,046,859号明細書にそれぞれ記載されている。

上述の結晶性添加剤はまた1種または2種以上の金属成分を含有することができる。これらはイオン交換または含浸のような慣用の技法によつて添加することができ、また金属成分及び結晶性添加剤は液滴形成前に触媒先駆体に添加することができる。

#### 触媒実験

実験はコークス含有重質燃料油を用いて行なわれた。この物質は多くの触媒形成溶液の粘度をもち、この方法が触媒球体を形成するために

( 31 )

使用できることを示すものであつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は燃料燃焼測定装置中の本発明の液滴製造装置の説明図、第2図は本発明の液滴製造装置、第3図は本発明の実施例の液滴直径と窒素流流速との関係を示す線図、第4図は本発明の実施例における液滴間隔と窒素流流速との関係を示す線図、第5図は本発明の実施例における液滴間隔（液滴直径の数で表わした）と窒素流との関係を示す線図、第6図は液滴の頻度と窒素流との関係を示す線図、第7図は本発明の実施例における液滴初速と窒素流流速との関係を示す線図である。図中：

1 1 . . (供試) 液体燃料給源 1 2 . . 液滴発生装置 1 3 . . 燃焼導管 1 4 . . パーナ 1 5 . . 燃料、酸素および窒素（ガス）給源 1 6 . . 検知器 1 7 . . トリガード光源 1 8 . . サンプル捕集プローブ 1 9 . . 毛細管 2 1 . . 計量ポンプ 2 2 . . 同心外管 2 3 . . ベンチュリ管 2 4 . . スロート

( 32 )

2 5 . . N<sub>2</sub>給源 2 6 . . 流量制御装置 2 7 . . 移動手段。

特許出願人代理人 曽我道照

( 33 )

( 34 )

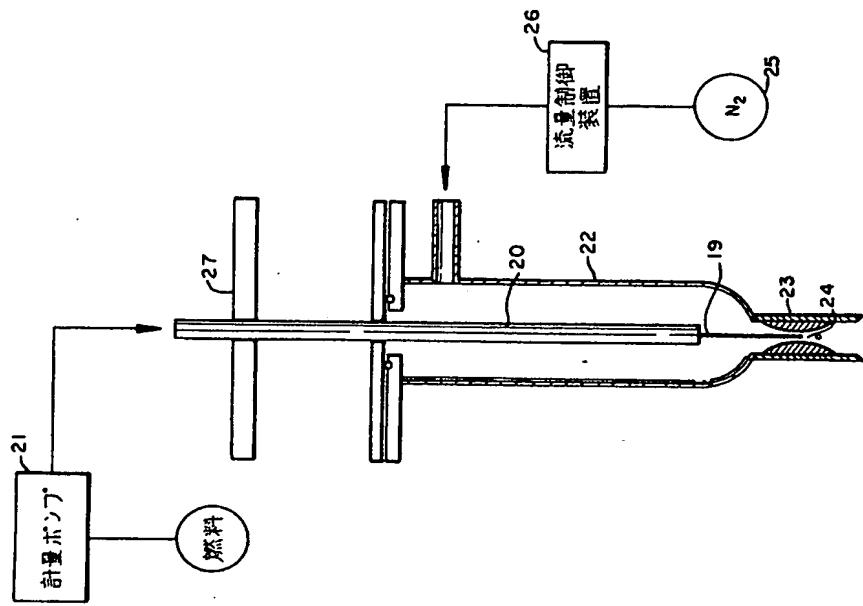


FIG. 2

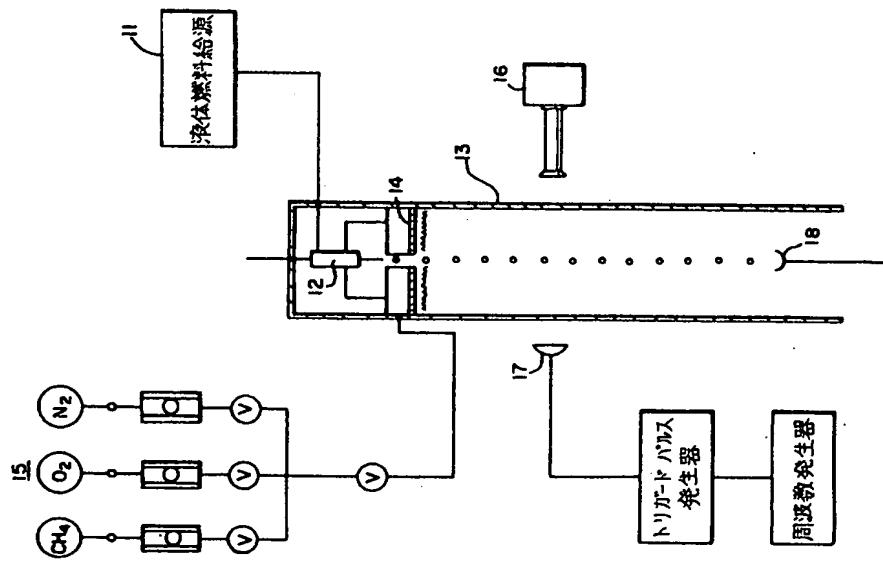


FIG. 1

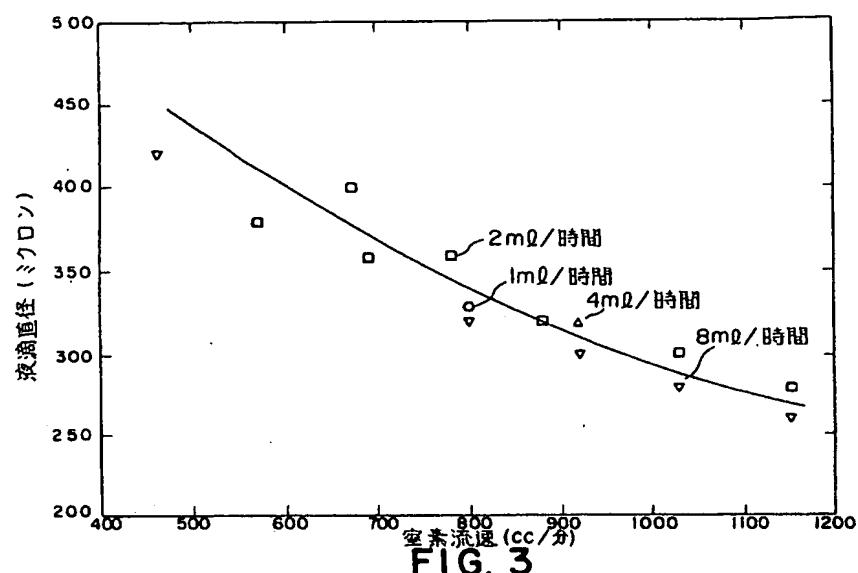


FIG. 3

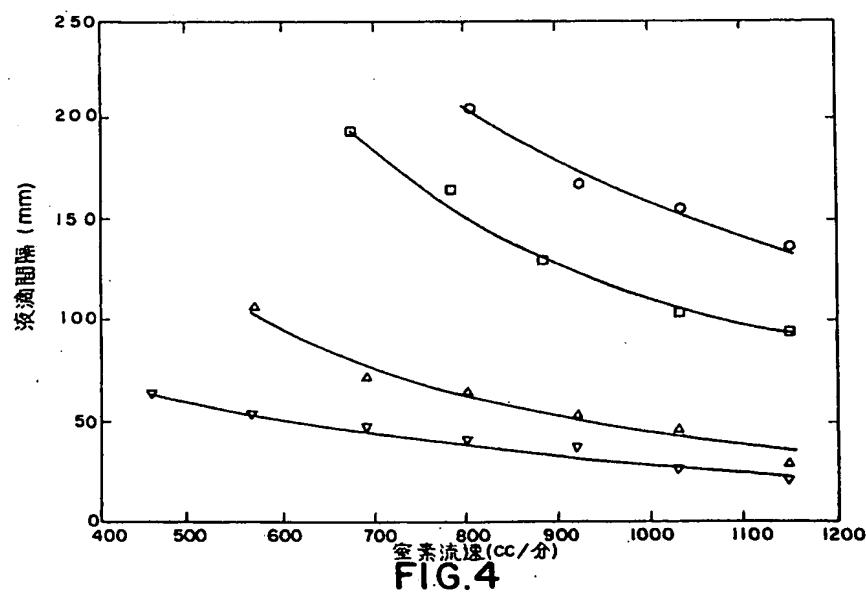


FIG. 4

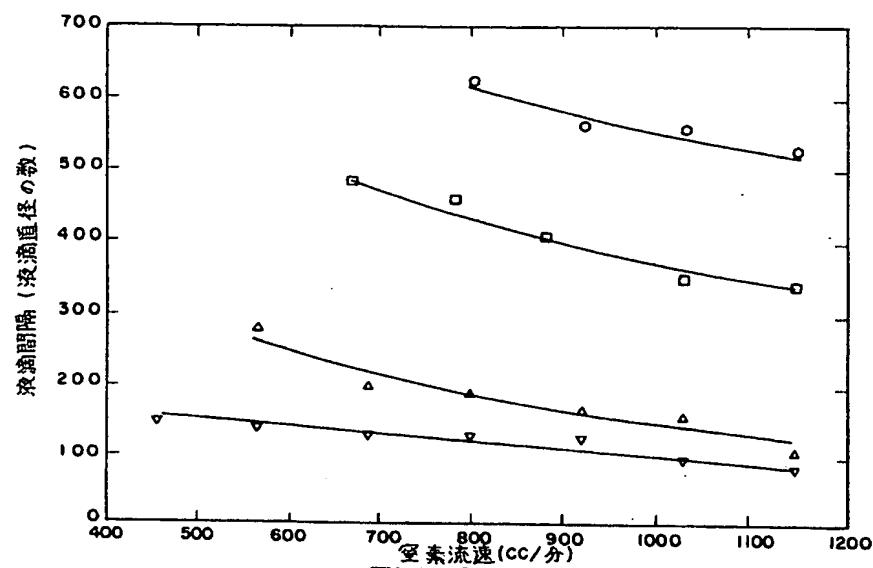


FIG. 5

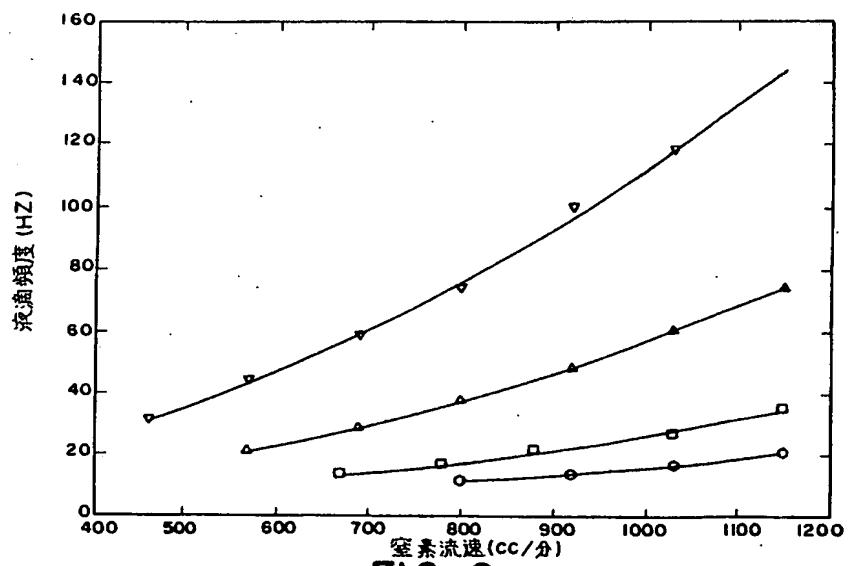


FIG. 6

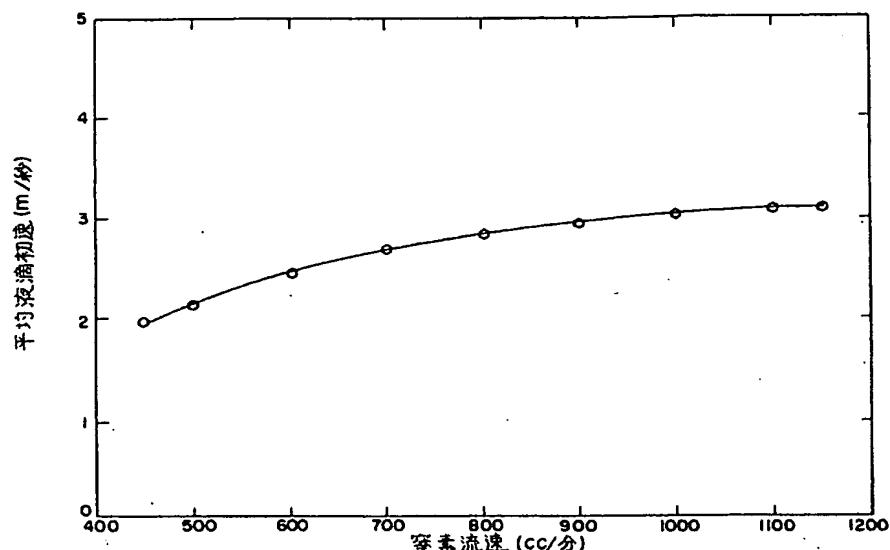


FIG. 7

## 第1頁の続き

②発明者 アルバート・ビー・シユワーツ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、フィラデルフィア・ジョン・エフ・ケネディ・ブルバード 1901、アパートメント・1204